

ihnen eigene Mannigfaltigkeit der komplexen Verbindungen ergibt (V, Cr, Mo, W und andere).

9. Innerhalb einer Nebenuntergruppe (b) beobachten wir meist eine Abschwächung des elektropositiven Charakters mit steigendem Atomgewicht der Elemente.

10. Von diesem Gesichtspunkt ausgehend, können wir die Elemente der nullten Gruppe als zur Hauptuntergruppe (a) und die Elemente der VIII. Gruppe als zur Nebenuntergruppe (b) der gemeinsamen nullvalenten (bzw. octovalenten) Gruppe gehörig betrachten.

Auf der Grundlage der vorliegenden Anordnung läßt sich eine systematische Behandlung aller Elemente und ihrer Verbindungen im Unterricht erreichen, indem man von der ersten Gruppe ausgeht und mit der nullten Gruppe schließt.

Riga, Anorganisches Laboratorium der Universität.

129. O. Dafert und Z. A. Melinski:

Über einige Verbindungen der Arsenhalogenide mit Pyridin.

[Aus d. Pharmakognost. Institut d. Universität in Wien.]

(Eingegangen am 27. Februar 1926.)

Die Einwirkung von Ammoniak, Anilin, Chinolin, Oxy-chinolin und Tetrahydro-chinolin auf Arsenhalogenide hat bereits den Gegenstand eingehender Studien gebildet¹⁾, dagegen hat sich mit den Verbindungen von Arsenhalogeniden mit Pyridin bisher offenbar niemand näher befaßt. Studien in dieser Richtung schienen uns erwünscht, weil das Pyridin als Ausgangsmaterial für zahlreiche auch pharmazeutisch wertvolle Substanzen dient und in Verbindung mit Arsen vielleicht zum Aufbau von für die Heilkunde wichtigen Körpern führen könnte.

Tatsächlich gelang es, die Verbindungen $\text{AsCl}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, Arsen-trichlorid-Pyridin, $\text{AsBr}_3 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$, Arsentribromid-Dipyridin, und $\text{AsJ}_3 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3$, Arsenjodid-Tripyridin rein darzustellen und als stabile Additionsverbindungen zu kennzeichnen.

Das Arsen-trichlorid-Pyridin ist ein weißer, aus Chloroform in Nadeln, aus absol. Alkohol in hexagonalen Blättchen krystallisierender Körper, der bei 145.5° schmilzt. Die stark hygroscopische Verbindung löst sich in Wasser sehr leicht auf, wenn auch nicht in jedem Verhältnis. In Chloroform, absol. Alkohol, Methylalkohol, Essigester, AsCl_3 und Pyridin ist sie leicht löslich, dagegen nicht in Petroläther. Die wäßrige Lösung reagiert gegen Lackmus sauer. Die Substanz erzeugt auf der Haut Brennen und hinterläßt einen eigentümlichen Geruch.

Das Arsentribromid-Dipyridin stellt einen schwach gelb gefärbten Körper dar, der aus Chloroform in schönen, langen Nadeln krystallisiert und äußerst hygroscopisch ist. Sein Schmelzpunkt in der geschlossenen Capillare liegt bei 195° ; bei gewöhnlichem Druck tritt schon früher Zersetzung ein. Die auf der Haut zerriebene Substanz riecht nach Pyridin. Ihre wäßrige Lösung reagiert gegen Lackmus sauer. Sie löst sich leicht in Wasser, schwerer

¹⁾ vergl. z. B.: Landau, Inaug.-Dissertat., Berlin 1888; J. W. Schmid, Am. Soc. 43, 2449 [1921]; S. Fränkel und P. Löwy, B. 46, 2546 [1913].

in Chloroform und Pyridin, garnicht in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Xylol und Petroläther.

Das Arsentrijodid-Tripyridin ist ein fleischfarbener Körper, der sich ohne vorheriges Schmelzen zersetzt und weniger rasch Wasser anzieht als die entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen; er löst sich auch in Wasser schwerer auf als diese. Die wäßrigen Lösungen zeigen nach längerem Stehen einen Geruch nach angebranntem Kautschuk neben dem nach Pyridin. Das Arsentrijodid-Tripyridin wird von Chloroform, Äthylalkohol und Pyridin gelöst, ist aber in Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Benzol und Xylol unlöslich.

Beschreibung der Versuche.

1. Arsenrichlorid-Pyridin.

In eine Lösung von 3 g Pyridin in 30 g Petroläther werden unter Rühren und Kühlen 7.5 g Arsenrichlorid, in 75 g Petroläther gelöst, eingetragen. Es fällt fast augenblicklich ein rein weißer, immer dichter werdender Niederschlag aus, der sich in kurzer Zeit am Boden des Gefäßes absetzt. Nach Dekantieren der klaren, überstehenden Petroläther-Schicht wäscht man mit 100 g Petroläther nach, bringt die noch teigige Masse sofort auf ein Uhrglas und trocknet im Vakuum-Trockenschrank bei 45° und 20 mm Druck. Schon nach kurzer Zeit ist die Substanz von Petroläther befreit. Ihr Gewicht beträgt 9.8 g, d. i. 93.42% der theoretischen Ausbeute.

Die Analysen erfolgten nach folgendem Verfahren: die Arsen- und Halogen-Bestimmungen teils nach Carius, teils durch eine für unsere Zwecke besonders geprüfte und verbesserte Art der Titration in der wäßrigen Lösung der Verbindung, die Stickstoff-Bestimmung makro- und mikrochemisch nach Dumas in der üblichen Weise, endlich die Elementaranalyse ebenfalls makro- und mikrochemisch. Die Bestimmung des Pyridins geschah nach P. Redenz²⁾.

0.2372 g Sbst.: 0.2008 g CO₂, 0.0458 g H₂O. — 0.2293 g Sbst.: 10.7 ccm N (17°, 750 mm). — 0.1253 g Sbst.: 0.2071 g AgCl. — 0.1857 g Sbst.: 0.1110 g Mg₂As₂O₇.

AsCl₃, (C₅H₅N). Ber. C 23.04, H 1.92, N 5.38, Cl 40.88, As 28.78.

Gef. „ 23.09, „ 2.15, „ 5.42, „ 40.89, „ 28.86.

Die titrimetrischen Bestimmungen des Arsen- und Chlor-Gehaltes bestätigten die gravimetrisch erhaltenen Werte. Die Pyridin-Bestimmung durch Titration ergab 30.77% gegenüber dem berechneten Werte von 30.38%. Die wäßrige Lösung hinterläßt, zur Trockne verdampft, reine arsenige Säure mit einem Arsen-Gehalt von 75.73% gegenüber einer berechneten Menge von As 75.75%.

2. Arsentribromid-Dipyridin.

Man fügt 5.12 g in 100 g Petroläther gelöstem Arsentribromid eine Lösung von 1.52 g Pyridin in 100 g Petroläther hinzu, schüttelt, läßt den entstandenen Niederschlag absetzen und wäscht ihn dann, immer unter Abschluß der Luftfeuchtigkeit, mehrmals durch Dekantieren mit Petroläther aus. Schließlich befreit man ihn im Vakuum von dem noch anhaftenden Lösungsmittel, pulvert ihn in einem Exsiccator mit beweglichem Pistill im Deckel und trocknet bei 45° im Vakuum-Trockenschrank. 3 g dieser Substanz werden in 200 ccm heißem, völlig entwässertem Chloroform gelöst, was nur langsam vonstatten geht. Man filtriert hierauf, gießt das Filtrat heiß in eine Krystallisierschale und vertreibt durch zeitweiliges Evakuieren unter der Glasglocke langsam das Chloroform. Nach 4 Stdn. setzen sich aus der etwas gelb gefärbten Lösung

²⁾ Ar. 236, 267 [1898].

schöne, lange Nadeln ab, die bei weiterem Einengen immer dichter werden, sich verfilzen und schließlich an manchen Stellen sogar zu harten Kugeln zusammenbacken. Gegebenenfalls ist nochmals zu zerreiben und im Vakuum bei 45° und 20 mm Druck zu trocknen.

0.4166 g Sbst.: 0.3894 g CO₂, 0.0810 g H₂O. — 0.2786 g Sbst.: 14.32 ccm N (17°, 750 mm). — 0.1654 g Sbst.: 0.1964 g AgBr. — 0.3400 g Sbst.: 0.1104 g Mg₂As₂O₇.

AsBr₃, (C₅H₅N)₂. Ber. C 25.37, H 2.11, N 5.92, Br 50.74, As 15.86.
Gef. „ 25.50, H 2.16, „ 5.97, „ 50.52, „ 15.68.

Die titrimetrischen Bestimmungen des Arsen- und Brom-Gehaltes bestätigten die gravimetrisch gefundenen Werte. Die Pyridin-Bestimmung durch Titration ergab 32.52 % gegenüber dem berechneten Werte von 32.69 %.

3. Arsenrijod-Tripyridin.

1 g feingepulvertes Arsenrijodid wird in 50 g Schwefelkohlenstoff gelöst und hierauf 1¹/₂ Stdn. mit einer Lösung von 25 g Pyridin in 50 g Schwefelkohlenstoff geschüttelt. Nach zweimaligem Waschen durch Ausschütteln mit reinem Schwefelkohlenstoff gießt man die gelb gefärbte Schwefelkohlenstoff-Schicht von dem rein weißen Niederschlag ab, wäscht zweimal mit Petroläther nach und trocknet schließlich über Schwefelsäure im Vakuum bei 50°. Die Ausbeute beträgt 62.4 % der theoretischen. Die Substanz bräunt sich im Exsiccator nach einigen Wochen, ohne ihre Zusammensetzung zu ändern. Die Löslichkeit in Wasser ist geringer als die der oben beschriebenen Brom- und Chlorverbindung. Die Substanz hat keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich beim Erhitzen bald unter Schwarzfärbung. Aus heißem Chloroform erhält man die neue Verbindung in schönen, nadelförmigen Krystallen.

5.401 mg Sbst.: 5.119 mg CO₂, 1.071 mg H₂O. — 8.236 mg Sbst.: 0.437 ccm N (24°, 750 mm). — 0.1496 g Sbst.: 0.1515 g AgJ. — 0.3713 g Sbst.: 0.08294 g Mg₂As₂O₇.

AsJ₃, (C₅H₅N)₃. Ber. C 25.98, H 2.20, N 6.01, J 54.94, As 10.82.
Gef. „ 25.85, „ 2.20, „ 6.18, „ 54.75, „ 10.78.

Die durch Titration ermittelten Werte für Arsen und Jod stimmen mit den gravimetrisch gefundenen gut überein.

130. Fritz Ephraim:

Additionsverbindungen von Chlorwasserstoff und Metallsulfaten (II).

(Eingegangen am 8. März 1926.)

In Fortsetzung der Versuche über die Additionsfähigkeit von Chlorwasserstoff an Sulfate¹⁾ konnte festgestellt werden, daß es nur die Sulfate der Metalle mit mehr als zehn Außen-Elektronen, also der Nebengruppen des Periodischen Systems sind, die zu dieser Addition befähigt sind. Die Addierbarkeit wurde bisher festgestellt bei den Sulfaten von

Cu	Zn	—	—	—
Ag	Cd	—	Sn	Sb
—	Hg	Tl	Pb	Bi.

Versuche mit den Sulfaten von Gallium, Germanium, Indium und Gold wurden bisher nicht gemacht. Andererseits wurde festgestellt, daß die Sulfate der Alkalien, der Erdalkalien wie des Magnesiums und Berylliums, ferner

¹⁾ B. 58, 2262 [1925].